

JP2000135438

Title:
HYDROGENATION CATALYST AND ITS PRODUCTION

Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce a hydrogenation catalyst supported on a phosphorus- containing alumina carrier and having improved desulfurization activity when it is used in the hydrogenation of hydrocarbon oil. **SOLUTION:** At least one metal selected from the groups VIA and VIII metals of the periodic table is supported on an alumina carrier containing 0.5-10 wt.% phosphorus (expressed in terms of P₂O₅) to obtain the objective hydrogenation catalyst having ≥ 250 m²/g specific surface area, ≥ 0.45 ml/g total pore volume and 60-200 μ m average pore diameter. In the catalyst, the volume of pores whose diameters are in the range of (the average pore diameter) $\pm 30\%$ accounts for $\geq 70\%$ of the total pore volume.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-135438

(P2000-135438A)

(43) 公開日 平成12年5月16日 (2000.5.16)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	マーク* (参考)
B 0 1 J 23/88		B 0 1 J 23/88	M 4 G 0 6 9
C 1 0 G 45/06		C 1 0 G 45/06	A 4 H 0 2 9
45/08		45/08	A

審査請求 未請求 請求項の数 4 書面 (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平10-350632

(22) 出願日 平成10年10月30日 (1998. 10. 30)

(71) 出願人 000190024

触媒化成工業株式会社

神奈川県川崎市幸区堀川町580番地

(72) 発明者 中野 宏二

福岡県北九州市若松区北湊町13-2 触媒
化成工業株式会社若松工場内

(72) 発明者 亀岡 隆

福岡県北九州市若松区北湊町13-2 触媒
化成工業株式会社若松工場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水素化処理触媒およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 炭化水素油の水素化処理に使用した場合に脱硫活性等の点において改善された、リン含有アルミナ担体を使用した水素化処理触媒およびその製造方法の提供。

【解決手段】 リンを P_2O_5 として0.5~10重量%含有するアルミナ担体に周期律表第VIA族および第VIIA族から選ばれた少なくとも1種の金属成分を担持してなる水素化処理触媒であって、比表面積 $250\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、全細孔容積 0.45 ml/g 以上で、平均細孔直径 $60\sim200\text{ \AA}$ の範囲にあり、かつ、平均細孔直径 $\pm 30\%$ の細孔直径の細孔容積の占める割合が全細孔容積の70%以上であることを特徴とする水素化処理触媒。

(2)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 リンを P_2O_5 として0.5～10重量%含有するアルミナ担体に周期律表第VIA族および第VII族から選ばれた少なくとも1種の金属成分を担持してなる水素化処理触媒であって、比表面積(SA)が $250\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、全細孔容積(PV₀)が 0.45 ml/g 以上で、平均細孔直径(PD)が $60\sim200\text{ Å}$ の範囲にあり、かつ、平均細孔直径(PD)±30%の細孔直径の細孔容積(PV_p)の占める割合が全細孔容積(PV₀)の70%以上であることを特徴とする水素化処理触媒。

【請求項2】 リン酸イオンを含有するアルミニウム塩水溶液と中和剤とをpHが6.5～9.5になるように混合してリン含有アルミナ水和物を得、該水和物を洗浄、成型、乾燥、焼成して得た P_2O_5 含有量0.5～10重量%のアルミナ担体に、周期律表第VIA族および第VII族から選ばれた少なくとも1種の金属成分を慣用の手段で担持することを特徴とする請求項1記載の水素化処理触媒の製造方法。

【請求項3】 前述のアルミニウム塩水溶液が、塩基性アルミニウム塩水溶液か、または、酸性アルミニウム塩水溶液であることを特徴する請求項2記載の水素化処理触媒の製造方法。

【請求項4】 前述の中和剤が、酸性アルミニウム塩水溶液か、または、塩基性アルミニウム塩水溶液であることを特徴する請求項2または3記載の水素化処理触媒の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、炭化水素油の水素化処理触媒およびその製造方法に関し、更に詳しくは、炭化水素油、特に重質炭化水素油、留出炭化水素油の水素化処理に使用して高い脱硫活性を示すリン含有アルミナ担体に活性金属成分を担持した水素化処理触媒およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来技術】 従来、炭化水素油の水素化処理触媒としてはアルミナ担体に周期律表第VIA族および第VII族から選ばれた活性金属成分を担持した触媒が広く使用されており、また、前述の触媒成分の外に第3成分としてリンなどを含む水素化処理触媒についても種々提案されている。

【0003】 例えば、特開平4-265158号公報には、無機酸化物の多孔性担体、リン成分、コバルト成分及びVIB族金属成分を含有する触媒において、該触媒100gに基づき計算すると、リン成分の含有量が P_2O_5 として計算して2～28mmol、コバルト成分の含有量が、CoOとして計算して60～133mmol、VIB族金属成分の含有量が、三酸化物として計算して132～208mmolであり、かつ、該触媒の比

2

表面積が $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、かつ、孔容積が $0.25\sim1.3\text{ ml/g}$ の範囲内であることを特徴とする触媒が記載されている。

【0004】 また、特開平5-192578号公報には、多孔性アルミナ担体に第VII族金属の酸化物1.0～6.0重量%、第VIB族金属の酸化物1.0～25.0重量%、およびリンの酸化物1.0～6.0重量%担持した触媒であり、 $160\sim210\text{ m}^2/\text{g}$ の全表面積、 $0.50\sim0.65\text{ ml/g}$ の全細孔容積、および全細孔容積を基準にして、孔径 $100\sim130\text{ Å}$ のミクロ細孔が70.0～85.0%、 160 Å を超えるマクロ細孔が7.5%未満、かつ 250 Å を超えるマクロ細孔が4.0%未満であることを特徴とする触媒を用いて炭化水素油を水素化処理する方法が記載されている。

【0005】 さらに、触媒担体としてのリン含有アルミナの製造方法については、特公平5-80256号公報、特公昭59-23860号公報などに開示されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、炭化水素油、特に重質炭化水素油及び減圧軽油、軽油、灯油等の留出炭化水素油の水素化処理に使用した場合に脱硫活性等の点においてさらに改善された、リン含有アルミナ担体を使用した水素化処理触媒およびその製造方法の提供にある。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、従来の水素化処理触媒でリン成分を含有する触媒について鋭意研究した結果、リン含有アルミナ担体に水素化活性金属成分を担持した特定の細孔構造を有する触媒が優れた脱硫活性を示すことを見出し本発明を完成するに至った。

【0008】 即ち、本発明の第一に係わる水素化処理触媒は、リンを P_2O_5 として0.5～10重量%含有するアルミナ担体に周期律表第VIA族および第VII族から選ばれた少なくとも1種の金属成分を担持してなる水素化処理触媒であって、比表面積(SA)が $250\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、全細孔容積(PV₀)が 0.45 ml/g 以上で、平均細孔直径(PD)が $60\sim200\text{ Å}$ の範囲にあり、かつ、平均細孔直径(PD)±30%の細孔直径の細孔容積(PV_p)の占める割合が全細孔容積(PV₀)の70%以上であることを特徴とするものである。

【0009】 また、本発明の第二に係わる前述の水素化処理触媒の製造方法は、リン酸イオンを含有するアルミニウム塩水溶液と中和剤とをpHが6.5～9.5になるように混合してリン含有アルミナ水和物を得、該水和物を洗浄、成型、乾燥、焼成して得た P_2O_5 含有量0.5～10重量%のアルミナ担体に、周期律表第VIA族および第VII族から選ばれた少なくとも1種の

(3)

3

金属成分を慣用の手段で担持することを特徴とするものである。

【0010】前述のアルミニウム塩水溶液は、塩基性アルミニウム塩水溶液か、または、酸性アルミニウム塩水溶液であることが好ましく、また、前述の中和剤は、酸性アルミニウム塩水溶液か、または、塩基性アルミニウム塩水溶液であることが好ましい。

【0011】

【発明の実施の形態】以下、本発明の好適な実施形態について、詳細に説明する。

【0012】本発明でのリン含有アルミナ担体は、リンを P_2O_5 として0.5～10重量%（担体基準）含有する。リン含有量が0.5重量%より少ない場合には、アルミナ担体の場合と比較してリン成分添加効果が少なく、得られる触媒は所望の脱硫活性が得られない。また、リン含有量が10重量%より多い場合には、得られる触媒の全細孔容積（ PV_o ）および平均細孔直径（PD）が小さくなり、所望の脱硫活性が得られない。リン含有アルミナ担体の好ましいリン含有量は、 P_2O_5 として1～8重量%、さらに好ましくは1～5重量%の範囲が望ましい。

【0013】本発明の水素化処理触媒は、前述のリン含有アルミナ担体に周期律表第VIA族および第VII族から選ばれた少なくとも1種の金属成分を担持してなる。周期律表第VIA族および第VII族から選ばれた好ましい金属成分としては MoO_3 、 WO_3 、 CoO 、 NiO などが例示され、これら金属成分の担持量は、1～35wt%の範囲、好ましくは MoO_3 および/または WO_3 が10～30wt%、 CoO および/または NiO が1～10wt%の範囲にあることが望ましい。

【0014】前記水素化処理触媒は、比表面積（SA）が $250m^2/g$ 以上、全細孔容積（ PV_o ）が $0.45ml/g$ 以上で、平均細孔直径（PD）が $60\sim200\text{\AA}$ の範囲にある。触媒のSA、 PV_o 、PDが前述の範囲から外れると所望の脱硫活性が得られないことがあるので望ましくない。好ましくは、触媒の比表面積（SA）は $260\sim350m^2/g$ の範囲にあり、全細孔容積（ PV_o ）は $0.50\sim1.0ml/g$ の範囲にあり、平均細孔直径（PD）は $70\sim150\text{\AA}$ の範囲にあることが望ましい。なお、本発明での比表面積（SA）はBET法で測定した値で、全細孔容積（ PV_o ）、平均細孔直径（PD）は水銀圧入法（水銀の接触角：135度、表面張力： $480dyn/cm$ ）により測定した値で、全細孔容積（ PV_o ）は細孔直径 41\AA 以上の細孔を表し、平均細孔直径（PD）は全細孔容積（ PV_o ）の50%に相当する細孔直径を表す。

【0015】さらに、本発明の水素化処理触媒は、シャープな細孔分布を有し、平均細孔直径（PD）-30%から平均細孔直径（PD）+30%の細孔直径の間の細

4

孔容積（ PV_p ）の全細孔容積（ PV_o ）に対して占める割合（ PV_p/PV_o ）が70%以上であることを特徴とする。 PV_p/PV_o が70%よりも小さい場合には、触媒の細孔分布がブロードになり、所望の脱硫活性が得られないことがある。 PV_p/PV_o は好ましくは75%以上であることが望ましい。

【0016】次に、本発明の第二に関する水素化処理触媒の製造方法について詳述する。本発明では、リン酸イオンを含有するアルミニウム塩水溶液と中和剤とをpHが6.5～9.5になるように混合してリン含有アルミナ水和物を得るが、リン酸イオンには亜リン酸イオンをも包含し、リン酸イオン源としては、水中でリン酸イオンを生じるリン酸化合物が使用可能である。リン酸化合物としては、 H_3PO_4 、 H_3PO_3 、 $(NH_4)_2HPO_4$ 、 $(NH_4)_2HPO_4$ 、 K_3PO_4 、 K_2HPO_4 、 KH_2PO_4 、 Na_3PO_4 、 Na_2HPO_4 、 NaH_2PO_4 、などが例示される。

【0017】また、リン酸イオンを含有するアルミニウム塩水溶液としては、アルミン酸ソーダ、アルミン酸カリなどの塩基性アルミニウム塩水溶液または硫酸アルミニウム、硝酸アルミニウム、塩化アルミニウムなどの酸性アルミニウム塩水溶液が好適に使用される。前述のリン酸化合物がアルカリ性または中性の場合には塩基性アルミニウム塩水溶液と混合し、リン酸化合物が酸性または中性の場合には酸性アルミニウム塩水溶液と混合される。リン酸イオンは塩基性アルミニウム塩水溶液および/または酸性アルミニウム塩水溶液に含有させることができる。

【0018】本発明での中和剤は、アルミニウム塩水溶液が塩基性アルミニウム塩水溶液の場合には、硫酸、硝酸、塩酸などの鉱酸、酢酸などの有機酸や酸性アルミニウム塩水溶液などの酸性水溶液が使用され、特に酸性アルミニウム塩水溶液が好適である。また、アルミニウム塩水溶液が酸性アルミニウム塩水溶液の場合には、苛性ソーダ、苛性カリ、アンモニアや塩基性アルミニウム塩水溶液などのアルカリ性水溶液が使用され、特に塩基性アルミニウム塩水溶液が好適である。

【0019】本発明の方法では、例えば、所定量の前述のリン酸イオンを含有する塩基性アルミニウム塩水溶液を攪拌機付きタンクに張り込み、 $40\sim90^\circ C$ に加温して保持し、この溶液に $40\sim90^\circ C$ に加温した酸性アルミニウム塩水溶液をpHが6.5～9.5になるように5～20分間で連続添加してリン含有アルミナ水和物の沈殿を生成させ、所望により熟成した後、洗浄し、得られた洗浄品を必要に応じて熟成した後、所望の形状に成型し、乾燥した後、 $400\sim800^\circ C$ で0.5～10時間焼成してリン含有アルミナ担体を得る。前記酸性アルミニウム塩水溶液の添加時間は、長くなると擬ペーライトの外にパイライトなどの好ましくない結晶物が生成することがあるので、好ましくは15分間以下が望まし

5

い。

【0020】前述のリン含有アルミナ担体を使用して、慣用の手段で周期律表第ⅥA族および第ⅦⅠⅠ族から選ばれた少なくとも1種の金属成分を担持して触媒を製造することができる。例えば、金属成分の原料としては硝酸ニッケル、炭酸ニッケル、硝酸コバルト、炭酸コバルト、三酸化モリブデン、モリブデン酸アンモン、パラタングステン酸アンモンなどが使用され、金属成分は含浸法、浸漬法などの周知の方法により担持される。触媒は、通常400～800℃で0.5～10時間焼成される。

【0021】本発明の水素化処理触媒は、減圧軽油、軽油、灯油などの留出炭化水素油の水素化処理に使用して好適であるばかりでなく、原油、常圧残渣油、減圧残渣油などの重質油炭化水素油に使用しても好適である。該触媒を使用した水素化処理は、通常の水素化処理条件が採用でき、好ましい反応条件としては、反応温度330～450℃、水素圧力10～250 kg/cm²、液空間速度0.05～10 hr⁻¹の条件が採用される。

【0022】以下に実施例を示し本発明を更に具体的に説明するが、本実施例は本発明を限定するものではない。

【0023】実施例1

スチームジャケット付100LタンクにAl₂O₃濃度換算で22wt%のアルミン酸ナトリウム水溶液8.91kgを入れ、イオン交換水40kgで希釈し、この希釈溶液の中にリン酸三ナトリウム(Na₃PO₄12H₂O)を0.32kg加え攪拌しながら60℃に加温した。一方、50L容器にAl₂O₃濃度換算で7wt%の硫酸アルミニウム水溶液14.29kgを入れ、60℃のイオン交換温水で希釈し40kgとした。次いで、ロータリーポンプを用いて前述のリン酸イオンを含むアルミン酸ナトリウム希釈溶液中に前述の硫酸アルミニウム希釈溶液を一定速度で添加し、10分間でpHが7.2となるようにしてリン含有アルミナ水和物スラリーを調製した。得られたリン含有アルミナ水和物スラリーを攪拌しながら60℃で1時間熟成した後、該スラリーを平板フィルターを用いて脱水し、0.3wt%アンモニア水溶液150Lで洗浄した。洗浄終了後のケーキ状スラリーをイオン交換水で希釈してAl₂O₃濃度で10wt%になるようにした後、15wt%アンモニア水によりスラリーのpHを10.5に調整した。これを環流機付熟成タンクに移し、攪拌しながら95℃で10時間熟成した。熟成終了後のスラリーを脱水し、スチームジャケットを備えた双腕式ニーダーにて所定の水分量まで濃縮捏和した後、降温し更に30分間捏和した。得られた捏和物を押し出し成型機にて1.8mmの円柱状に成型し、110℃で乾燥した。乾燥した成型品は電気炉で550℃の温度で3時間焼成し、リン含有アルミナ担体を得た。担体中のP₂O₅量は2wt%であった。次い

(4)

6

で、三酸化モリブデン143.4gおよび塩基性炭酸ニッケル86.6gをイオン交換水650mlに懸濁させ、この懸濁液を95℃で5時間溶液量が減少しないよう適当な環流措置を施して加熱した後、リンゴ酸を加えて溶解させた含浸液を、前述のリン含有アルミナ担体1000gに噴霧含浸させた。この含浸品を、乾燥した後、電気炉にて550℃で1時間焼成して触媒(A)を得た。触媒(A)の金属分量は、MoO₃が12wt%でNiOが3wt%であり、また、触媒(A)の性状は表1に示した。

【0024】実施例2

実施例1において、アルミン酸ナトリウム水溶液の量を8.82kg、リン酸三ナトリウムの量を0.49kg及び硫酸アルミニウム水溶液の量を13.86kg使用した以外は実施例1と全く同様にして、P₂O₅含有量が3wt%のリン含有アルミナ担体を得た。また、この担体を使用して、実施例1と同様にして触媒(B)を得た。触媒(B)の性状を表1に示す。

【0025】実施例3

スチームジャケット付100LタンクにAl₂O₃濃度換算で22wt%のアルミン酸ナトリウム水溶液9.00kgと26wt%グルコン酸ナトリウム0.22kgを入れ、イオン交換水40kgで希釈し、攪拌しながら60℃に加温した。一方、50L容器にAl₂O₃濃度換算で7wt%の硫酸アルミニウム水溶液14.14kgと85wt%リン酸48gを入れ、60℃の温水で希釈し40kgとした。次いで、ロータリーポンプを用いて前述のアルミン酸ナトリウム溶液中に前述のリン酸を含む硫酸アルミニウム溶液を一定速度で添加し、10分間でpHが7.2となるようにしてリン含有アルミナ水和物スラリーを調製した。このリン含有アルミナ水和物スラリーを実施例1と同様に処理して、P₂O₅量が1wt%のリン含有アルミナ担体を得た。さらに、この担体を使用して、実施例1と同様にして触媒(C)を得た。触媒(C)の性状を表1に示す。

【0026】実施例4

実施例3において、アルミン酸ナトリウム水溶液の量を8.91kg、リン酸の量を97g及び硫酸アルミニウム水溶液の量を14.00kg使用した以外は実施例3と全く同様にして、P₂O₅量が2wt%のリン含有アルミナ担体を得た。また、この担体を使用して、実施例1と同様にして触媒(D)を得た。触媒(D)の性状を表1に示す。

【0027】実施例5

実施例3において、アルミン酸ナトリウム水溶液の量を8.62kg、リン酸の量を146g及び硫酸アルミニウム水溶液の量を13.86kg使用した以外は実施例3と全く同様にして、P₂O₅量が3wt%のリン含有アルミナ担体を得た。また、この担体を使用して、実施例1と同様にして触媒(E)を得た。触媒(E)の性状を

(5)

7

表1に示す。

【0028】実施例6

スチームジャケット付100Lタンクに Al_2O_3 濃度換算で22wt%のアルミン酸ナトリウム水溶液8.91kgを入れ、イオン交換水40kgで希釈し、この希釈溶液の中にリン酸三ナトリウム($Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$)を0.16kg加え攪拌しながら60℃に加温した。一方、50L容器に Al_2O_3 濃度換算で7wt%の硫酸アルミニウム水溶液14.00kgと85wt%リン酸48gを入れ、60℃の温水で希釈し40kgとした。次いで、ロータリーポンプを用いて前述のアルミン酸ナトリウム溶液中に前述のリン酸を含む硫酸アルミニウム溶液を一定速度で添加し、10分間でpHが7.2となるようにしてリン含有アルミナ水和物スラリーを調製した。このリン含有アルミナ水和物スラリーを実施例1と同様に処理して、 P_2O_5 量が2wt%のリン含有アルミナ担体を得た。さらに、この担体を使用して、実施例1と同様にして触媒(F)を得た。触媒(F)の性状を表1に示す。

【0029】実施例7

実施例6において、アルミン酸ナトリウム水溶液の量を8.82kg、リン酸三ナトリウム($Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$)を0.24kg、および、硫酸アルミニウム水溶液13.86kg、リン酸の量を73g使用した以外は実施例6全く同様にして、 P_2O_5 量が3wt%のリン含有アルミナ担体を得た。また、この担体を使用して、実施例1と同様にして触媒(G)を得た。触媒(G)の性状を表1に示す。

【0030】比較例1

スチームジャケット付100Lタンクに Al_2O_3 濃度換算で22wt%のアルミン酸ナトリウム水溶液9.09kgを入れ、イオン交換水40kgで希釈し、この希釈溶液の中に26wt%グルコン酸ナトリウム水溶液を0.22kgを加え攪拌しながら60℃に加温した。一方、50L容器に Al_2O_3 濃度換算で7wt%の硫酸

8

アルミニウム水溶液14.29kgを入れ、60℃のイオン交換温水で希釈し40kgとした。次いで、ロータリーポンプを用いて前述のアルミン酸ナトリウム希釈溶液中に前述の硫酸アルミニウム希釈溶液を一定速度で添加し、10分間でpHが7.2となるようにしてアルミナ水和物スラリーを調製した。以降、このアルミナ水和物スラリーを使用して、実施例1と全く同様にしてアルミナ担体(リンを含有しない)からなる触媒(H)を得た。触媒(H)の性状を表1に示す。

10 【0031】実施例8

実施例1～7及び比較例1の触媒A～Hを使用して、次の性状を有する原料油を使用して水素処理化反応を行い、脱硫活性(HDS)、脱メタル活性(HDM)を比較例1の触媒(H)(基準触媒)と比較した。反応装置には固定床流通式反応装置を用いて行い、反応条件は以下の条件で行った。

原料油の性状：

原料油	常圧残渣油 (AR)
密度	0.9868 g/ml
20 硫黄分	4.127 wt%
Ni+V分	109 wtppm

反応条件：

反応温度	380℃
液空間速度	0.30 hr ⁻¹
水素圧力	135 kg/cm ²
水素/油 比	800 Nm ² /kl

水素化処理反応結果は、反応生成油中の硫黄分およびNi+V分を測定し、硫黄およびNi+Vの除去率を脱硫率および脱メタル率として求め、基準触媒と反応温度380℃における活性を比較した相対活性値で表1に示した。本発明の触媒A～Gは、基準触媒H(比較例1)よりも脱硫活性および脱メタル活性に優れていることが分かる。

【0032】

【表1】

触媒 No.	触媒の性状				触媒活性	
	PV ₀ (ml/g)	SA (m ² /g)	PD (Å)	PV _p /PV ₀ (%)	HDS (%)	HDM (%)
A	0.76	273	114	91	110	105
B	0.72	293	105	89	120	110
C	0.80	259	120	78	100	120
D	0.70	264	115	76	108	101
E	0.68	298	88	77	125	100
F	0.76	273	106	81	118	108
G	0.71	284	95	78	121	102
H	0.65	235	100	76	100	100

(6)

9

10

【0033】

【発明の効果】本発明の触媒は、炭化水素油の水素化処

理に使用して高い脱硫活性、高い脱メタル活性を示すので、実用上極めて有効である。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4G069 AA01 AA03 AA08 AA12 BA01A
 BA01B BA01C BB04A BB04B
 BB13A BB13B BC57A BC59A
 BC59B BC65A BC68A BC68B
 CC02 EC03X EC03Y EC04X
 EC04Y EC05X EC05Y EC06X
 EC06Y EC07X EC07Y EC08X
 EC08Y EC09X EC09Y FB08
 FB34 FC09
 4H029 CA00 DA00